

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-181133

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)8月8日

B 32 B 3/12

6617-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 断熱性中間層を有するハニカム構造体の製造法

⑮ 特 願 昭61-23379

⑯ 出 願 昭61(1986)2月5日

⑰ 発 明 者 増 井 公 道 檀原市見瀬町2108-3  
⑰ 発 明 者 田 中 重 利 奈良市柏木町401-6  
⑰ 発 明 者 谷 川 博 海 大和郡山市九条町970-47  
⑰ 発 明 者 小 林 由 和 奈良市西木辻町94番地の1  
⑰ 出 願 人 積水化成工業株式会 奈良市南京終町1丁目25番地  
社  
⑰ 代 理 人 弁理士 野河 信太郎

明 細 書

1. 発明の名称

断熱性中間層を有するハニカム構造体の  
製造法

2. 特許請求の範囲

1. 成形用金型内に、ハニカム構造体をその両  
開口端が上下となるように装著し、この金型内に、  
(a)無機骨材粒子を導入する工程、(b)無機骨材粒子  
に発泡性フェノール樹脂組成物を被覆した被覆粒  
子を導入する工程及び(c)無機骨材粒子を再び導入  
する工程をこの順で行なうことにより、ハニカム  
構造体のハニカム空間の底部領域に無機骨材粒子  
層、中央部領域に被覆粒子層、上部領域に無機骨  
材粒子層を分層形成し、次いで金型を閉鎖した状  
態で加熱して上記被覆粒子の発泡性フェノール樹  
脂組成物を発泡硬化させた後、ハニカム構造体の  
上記金型からの取出し並びにハニカム空間の底部  
及び上部領域に残存しうる無機骨材粒子の除去を  
行なうことを特徴とする断熱性中間層を有するハ  
ニカム構造体の製造法。

2. 発泡性フェノール樹脂組成物が、フェノー  
ル樹脂初期縮合物、分解型発泡剤及び必要に応じ  
て加えられる硬化剤からなる特許請求の範囲第1  
項記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(イ)産業上の利用分野

この発明は、複合ハニカム構造体の製造法に関  
する。さらに詳しくは、セメントやコンクリート  
の打込み支材、壁支材などの各種建築用支材とし  
て有用である断熱性中間層を有するハニカム構造  
体の製造法に関する。

(ロ)従来の技術

従来から、ハニカム構造体のハニカム空間の中  
央部に、断熱材、吸音材等を形成させた複合ハニ  
カム構造体が知られており、壁支材、緩衝材、通  
音材、セメント打込み材等の各種建築用支材とし  
て用いられている。かかる複合ハニカム構造体内  
に形成させる断熱材、吸音材としては種々の有機  
・無機材が用いられているが、軽量化の点で最近  
合成樹脂発泡体を用いる提案がなされており、そ

ここではウレタン液を用いてハニカム空間の中央部のみにウレタン発泡層を形成させる方法が採られている。

#### (ハ) 発明が解決しようとする問題点

しかしながら、かかるウレタンの発泡層は断熱性を有するものの耐火性が不十分で建築材料として不十分なものであり用途が限定されるという問題点がある。さらに上記中間発泡層の形成は、所定の上下スペースにハニカム構造体を装着し、このスペース間に未発泡のウレタン液を介在させて加熱発泡するという方法で行なわれているが、液状のものを取扱う点で作業性が悪くしかもハニカム構造体のハニカム空間の中央部にウレタン液を保持しうる特定のスペースを用いる必要があり、現場で簡便に製造することは困難であった。

この発明は、かかる問題点に鑑みなされたものであり、耐火性に優れかつ軽量の断熱中間層を有し、しかも特定のスペース等を要せず製造を簡便に行なうことができるハニカム構造体の製造法を提供しようとするものである。

複合発泡体を適用すると共にその発泡体の素材として骨材粒子に発泡性フェノール樹脂組成物を被覆した被覆粒子を用いた点にある。この発明の他の最も特徴とする点は、この断熱層をハニカム空間中央部領域にのみに簡便に形成させるために、断熱層成形時にハニカム空間上部及び底部領域に骨材粒子層を設定し、これらの粒子層を上記被覆粒子（発泡素材）に対する一種のスペースとして用いる点にある。

この発明に用いるハニカム構造体としては、建築材の分野等で使用されているものを適宜用いることができる。ハニカム空間の形状も種々のものを適用することができる。ただし、後述の成形時に形状保持性を有する材質を用いるのが適しており、例えば、紙材、紙—金属ラミネート材、紙—プラスチックラミネート材、金属（アルミ、鉄、銅等）材（プラスチックコーティング品も含む）等からなる材質のものを用いるのが好ましい。

この発明に用いる成形用金型は、通常、上記ハニカム構造体に対応するものが用いられる。

#### (ニ) 問題点を解決するための手段及び作用

かくしてこの発明によれば、成形用金型内に、ハニカム構造体をその両開口端が上下となるように装着し、この金型内に、(a)無機骨材粒子を導入する工程、(b)無機骨材粒子に発泡性フェノール樹脂組成物を被覆した被覆粒子を導入する工程及び(c)無機骨材粒子を再び導入する工程をこの順で行なうことにより、ハニカム構造体のハニカム空間の底部領域に無機骨材粒子層、中央部領域に被覆粒子層、上部領域に無機骨材粒子層を分層形成し、次いで金型を閉鎖した状態で加熱して上記被覆粒子の発泡性フェノール樹脂組成物を発泡硬化させた後、ハニカム構造体の上記金型からの取出し並びにハニカム空間の底部及び上部領域に残存しうる無機骨材粒子の除去を行なうことを特徴とする断熱性中間層を有するハニカム構造体の製造法が提供される。

この発明の一つの最も特徴とする点はハニカム構造体の中央部領域に断熱層を形成させるに際し、その断熱層として骨材粒子含有のフェノール樹脂

この発明に用いる無機骨材粒子としては、たとえばバーライト、シラスバルーン、ガラスバルーン、ガラス発泡粒、ガラス綿粒状物、ロックウール粒状物、スラッグ、粘土多泡粒、砂、石コウ粒状物、金属性粒状物などが挙げられる。これらのうち、加熱成形時の熱効率の点でできるだけ熱容量で小さいものが好ましい。また、少なくとも前記ハニカム構造体のハニカム空間を通過しうる粒径のものが用いられるが、あまり小さ過ぎず取扱いに適した大きさ（通常、1mm以上、好ましくは2～7mm）を有するものが好ましい。かかる観点から最も好ましい無機骨材粒子は、バーライト及びガラス発泡粒である。

この発明に用いる発泡素材は、無機骨材粒子に発泡性フェノール樹脂組成物を被覆したものである。ここで発泡性フェノール樹脂組成物とは、いわゆるフェノール樹脂初期縮合物、分解型発泡剤及び必要に応じて加えられる硬化剤を含み、さらに任意に充填剤を含有する組成物を意味し、通常、粉末状、タブレット状、ペレット状等の形態で入

手できるものを用いることができる。

上記フェノール樹脂初期縮合物としては、いわゆるレゾールやノボラックと呼ばれるものが好適に用いられ、分解型発泡剤としては、N、N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、ベンゼンスルホニルヒドラジド、アソビスイソブチロニトリル、アゾカルボンアミド、パラトルエンスルホニルヒドラジドなどの有機分解型発泡剤、並びに重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム、アジド化合物（例えばCaN<sub>3</sub>）などの無機分解型発泡剤が挙げられる。

また、硬化剤は、ことにノボラック型フェノール樹脂初期縮合物を用いた時に使用される。この硬化剤は、加熱で分解し、ノボラック型フェノール樹脂初期縮合物と架橋反応しうる化合物を意味する。このような化合物としては、ホルムアルデヒドと同様に反応でフェノール樹脂形成に用いられる化合物で通常粉末状のものがある。その具体例としては、ヘキサメチレンテトラミン、パラホ

ルムアルデヒド、メチラール、ジオキソラン、トリオキサン、テトラオキサン、トリメチロールホスフィン、S-トリアジンなどが挙げられる。また、混合させる充填剤としては、クレイ、タルク、ホウ砂、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、カーボンブラック、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化鉛等が挙げられる。

上記発泡性フェノール樹脂組成物を被覆する対象の無機骨材粒子としては前述した各種骨材粒子が挙げられる。通常、スペーサとして用いる骨材粒子と被覆粒子の核となる骨材粒子とは同種類・同形状のものが用いられるが、場合によっては異種類・異形状のものをを用いてもよい。ただし、少なくとも下層に用いる骨材粒子の形状ことに大きさは被覆粒子と同程度またはそれよりも小さくすることが分層状態の維持の点で好ましく、同様に上層に用いる骨材粒子と同程度またはそれよりも大きくすることが好ましい。

被覆粒子は、上記発泡性フェノール樹脂組成物を加熱軟化（発泡硬化温度以下）条件下やことに

粉末状の発泡性フェノール樹脂組成物の場合には水やメタノール等の結合剤の存在下で、骨材粒子にパン型造粒機等を用いてその表面に被覆することにより簡便に得ることができる。なお、単に発泡性フェノール樹脂組成物と無機骨材粒子の混合物を用いても均一な骨材粒子含有フェノール樹脂発泡体を形成することは困難である。

この発明において、まず所定のハニカム構造体（2）がその開口両端が上下となるように成形用金型（1）内に装着される。この状態を第2図に例示する。図中（2）はハニカム構造体、（4）はハニカム空間、（6）は成形用金型をそれぞれ示す。次いで第3図に示すように金型（6）内に無機骨材粒子（7）を導入してハニカム空間（4）の底部領域全体に骨材粒子層を形成する。

次いで、第5図に示すように上記金型（6）内に、発泡性フェノール樹脂組成物を表面被覆した無機骨材粒子（被覆粒子）（8）を導入して被覆粒子層を先に形成された骨材粒子層上、すなわち、ハニカム空間（4）の中央部領域に形成させる。さらにこの

被覆粒子層上に再び無機骨材粒子（7）を導入してハニカム空間（4）の上部領域に骨材粒子層を形成させ、金型（6）を蓋（9）で閉鎖する。この状態を第6図に示す。このような各粒子層の分層状態下で加熱して被覆粒子（8）の発泡性フェノール樹脂組成物の発泡硬化を行なうことにより、ハニカム空間（4）の中央部領域に骨材粒子が均一に含有されたフェノール樹脂発泡層が一体に形成される。この際、上部及び底部領域には単なる骨材粒子（7）の層が設定されているためこれに対応して構造体の上部、底部には発泡層が形成されない。従って、これら骨材粒子（7）が一種のスペーサとして働き、その結果ハニカム構造体（2）を金型（6）から取り出しかつ上部及び底部に付着等により残存しうる骨材粒子（7）の除去などのトリミングを行なうことにより、第1図及び第2図に示すとき各ハニカム空間の中央部領域にのみ骨材粒子含有フェノール樹脂発泡層（3）が形成されたこの発明の断熱中間層を有するハニカム構造体（1）が簡便に得られることとなる。なお、図中、（4）は無機骨材粒子、（5）はフェノール樹脂発

泡層を示す。

スパーサとなる骨材粒子層の設定厚みは、例えばセメント打込み材の用途には、セメントのアンカーとして働くのに十分な程度のハニカム構造体端縁が両面に露出されるように設定すればよく、通常、ハニカム空間の中央部に20～90容積%程度の被覆粒子層を設定し、この両側に骨材粒子層を設定すればよい。ただし、面材の支材として用いる場合には、両端縁の露出の程度はこれよりも少なくても充分である。

なお、ハニカム構造体のハニカム空間以外の空隙、例えば、ハニカム構造体の側壁と成形用金型との間隙が生じる場合には、かかる空隙部にも作業上各粒子が前記と同様に導入される場合があるが、この場合には得られた複合ハニカム構造体の側面の中央部に付着した骨材粒子含有フェノール樹脂発泡層を成形後除去すればよく、場合によっては除去せずにそのまま用いてもよい。

#### (ホ)実施例

下記(a)、(b)、(c)を混合した発泡性フェノール樹

後、70℃熱風循環式恒温槽内で約6時間乾燥した。この被覆粒子は、パーライト粒子の表面に発泡性フェノール樹脂組成物が密着したものであり、乱雑に扱っても剥離しない被覆粒子であって、150℃の雰囲気温度で約10分放置すると被覆されたフェノール樹脂組成物が発泡してパーライトの外表面がフェノール樹脂発泡体で覆われた複合粒が得られるものであった。

次に、第3図に示すときハニカム構造体(バーハニカム: 250×250×40mm、ハニカム間隔約15mm)を金型にセットし、この金型内にパーライト(フョーライト5号)を見掛け平均厚み10mmとなるように導入してハニカム空間底部にパーライト層を形成し(第4図参照)、次いで上記被覆粒子を見掛け平均厚み20mmとなるように導入してハニカム空間中央部に被覆粒子層を形成し(第5図参照)、さらにパーライト(同上)をこの上に導入してハニカム空間上部にパーライト層(見掛け厚み10mm)を形成させた。次いで金型の蓋を閉じ(第6図参照)、熱風循環式恒温槽内に160

樹脂組成物をロール混合機で80℃下5分間混合し、次いで粉碎して100メッシュバスの粉末を得た。

(a)未硬化ノボラック型フェノール-ホルムアルデヒド樹脂

(融点81℃、ゲル化時間150℃76秒)

100重量部

(b)ヘキサメチレンテトラミン(硬化剤)

10重量部

(c)ジニトロペンタメチレンテトラミン(分解型発泡剤)

10重量部

次いでこの粉末上組成物を平均粒径5mmのパーライト(商品名フョーライト5号:フョーライト工業製)に表面被覆した。被覆は、パン型造粒機を用い、無機骨材粒子であるパーライト10g(嵩容積)に対して結合剤としての水をノズルにより霧状に噴霧(約150cc)した後、上記発泡性フェノール樹脂組成物粉末を400g加えて約5分間造粒することにより行なった。

このようにして得た被覆粒子を一昼夜風乾した

70℃下1時間保持した。その後、金型を恒温槽から取出し、さらにハニカム構造体を金型から取出し、上部に保持されたパーライト層及び下部に付着残存するパーライトを手作業で払い落とすことにより、第1図に示すとき全体厚み40mmの中央部に、パーライト粒子を均一に分散含有した厚み約20mmのフェノール樹脂発泡層からなる断熱層(断熱性中間層)を接着一体化したこの発明の複合ハニカム構造体を得た。

得られた複合ハニカム構造体(1)の上下両面にエステル系接着剤約80gを塗布した厚み0.5mmのアルミ板を貼合せて軽質断熱パネルを作製したところ、パネル(アルミ板)とハニカム構造体との接着強度は4.5kg/cm<sup>2</sup>と優れており、また熱伝導率は0.045kcal/cm<sup>2</sup>h<sup>2</sup>℃であった。

#### (ハ)発明の効果

この発明によれば、断熱性に優れた複合ハニカム構造体を簡便に製造することができる。そして一種のスパーサとして働く無機骨材粒子も特殊なものではなく任意の厚みに設定できかつ取扱容易

易なものであり、現場でも簡単に利用することができ、また、発泡素材もウレタン液のごとき液状物でないため、取扱い及び断熱層を再現性良く得る点で有利である。さらに得られた複合構造体も、そのハニカム空間全体に断熱層を有するものではなく、中央部のみに断熱層が形成されているため、両面にハニカム端縁が露出し、これが一種のアンカーとして働くため、セメントの表面被覆や面材の接着剤による一体化も信頼性良く簡便に行なうことができ、各種建築用資材として有用である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の方法で得られた断熱性中間層を有するハニカム構造体の一例を示す斜視図、第2図は、第1図のA-A'線断面図、第3～6図は、それぞれこの発明の方法における各工程を順次説明するための模式図である。

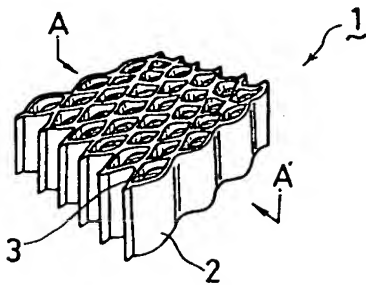
- (1) ……断熱性中間層を有する金網構造体、
- (2) ……ハニカム構造体、
- (3) ……骨材粒子含有フェノール樹脂発泡層、
- (4)、(7) ……無機骨材粒子、

- (5) ……フェノール樹脂発泡層、
- (6) ……成形用金型、 (8) ……被覆粒子、
- (9) ……蓋、 (10) ……ハニカム空間。

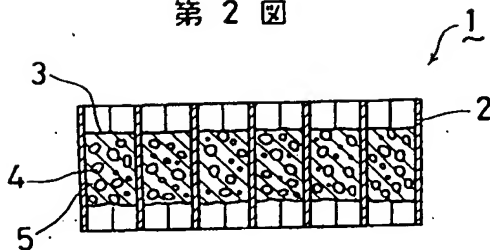
代理人 弁理士 野 河 信 太



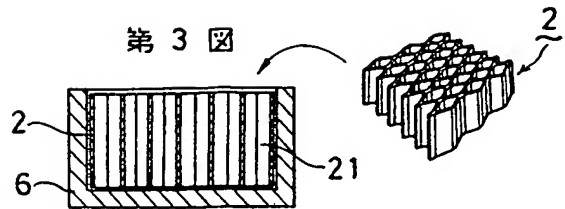
第1図



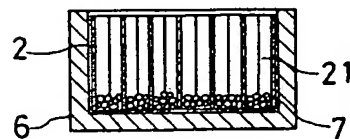
第2図



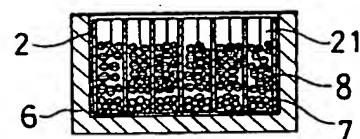
第3図



第4図



第5図



第6図

